

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-136513

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 G 59/04

識別記号

庁内整理番号  
6946-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低加水分解性塩素含量をもつエポキシ樹脂の製法

⑯ 特 願 昭60-271695

⑰ 出 願 昭60(1985)12月4日

優先権主張 ⑱ 1984年12月4日 ⑲ 米国(US) ⑳ 677711

㉑ 発 明 者 ジョー エム ハン アメリカ合衆国ケンタッキー州 フアン クリーク アジ  
ター ユアルウッド ウェー 8204  
㉒ 出 願 人 セラニーズ コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨーク アベニ  
ーション ー オブ ザ アメリカズ 1211  
㉓ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外1名

明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

低加水分解性塩素含量をもつエポキシ樹脂の製法

2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. (a) エピクロヒドリンと多価アルコール又は多価フェ  
ノールの誘導体であり少なくとも約0.07重量%の加水分解  
性塩素含量をもつエポキシ樹脂をイソプロパノール又は第  
2級ブタノールからなる溶媒中に樹脂と溶媒の合計重量を  
基準として約50乃至約95重量%の量で溶解し、

(b) これにアルカリ金属水酸化物水溶液をエポキシ樹脂  
の加水分解性塩素当量当り水酸化物約1.2乃至約3.3当量  
の量で加え、かつ

(c) 該反応体混合物を加水分解性塩素含量を減少するに  
十分の時間加熱する

工程より成ることを特徴とする低加水分解性塩素含量をも

つエポキシ樹脂の製法。

2. エポキシ樹脂がビスフェノールAのジグリシジルエー  
テルである特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. エポキシ樹脂がテトラブロモビスフェノールAのジグ  
リシジルエーテルである特許請求の範囲第1項に記載の方  
法。

4. アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許  
請求の範囲第1項に記載の方法。

5. 溶媒が液体芳香族炭化水素とイソプロパノールの混合  
物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 芳香族炭化水素がトルエンである特許請求の範囲第5  
項に記載の方法。

7. 溶媒が液体芳香族炭化水素と第2級ブタノールの混合  
物である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 芳香族炭化水素がトルエンである特許請求の範囲第7



アルカリ金属水酸化物で第2デヒドロハロゲン化して多価フェノールのグリシジルエーテルの加水分解性塩素含量を0.1重量%以下に減少している。

英国特許出願2,120,659A号は多価フェノールをモノ過剰のエピクロロヒドリンと環状又は線状エーテル、例えばジオキサン又はジエトキシエタンにとかした後アルカリ金属水酸化物と反応させる多価フェノールの低加水分解性塩素含有グリシジルエーテルの製法を記載している。

#### (発明の概要)

本発明はエポキシ樹脂の加水分解性塩素含量減少法に関する。

本発明の方法を行なうに全樹脂重量を基準として0.03重量%を超える加水分解性塩素含量をもつエポキシ樹脂を溶液重量を基準として樹脂約50乃至約95重量%の量でイソプロパノール又は第2級ブタノール溶液中にとかす。

ハロゲン化剤として苛性を用いて多価フェノールを過剰のエピクロロヒドリン中で反応させて製造される。このグリシジルエーテルとこの反応は米国特許第2,801,227号、第3,268,619号および第3,309,384号に記載されており、これらの特許は参考として本明細書に加えておく。

多価アルコールのグリシジルエーテルは一般に酸媒としてルイスの酸を用いて多価アルコールをその水酸基と当量のエピクロロヒドリンと反応させて製造される。生成されたクロロヒドリンエーテルを溶液にとかし苛性でデヒドロハロゲン化する。このグリシジルエーテルとこの反応は米国特許第3,033,803号とカナダ特許第5,133,88号に記載されており、これらは本明細書に参考として加えておく。

本発明の方法に使用するに好ましいエポキシ樹脂はエポキシド当量約180乃至約220をもつ

、p'-ジヒド

この液に各加水分解性塩素当量当り約1.2乃至約3.3当量のアルカリ金属水酸化物水溶液を加える。エポキシ樹脂の加水分解性塩素含量が望む程度に減少するまで反応体を加熱するのである。

アルコール溶液を蒸発させ酸を加え未反応アルカリ金属水酸化物を中和し生成アルカリ金属塩を水洗して低加水分解性塩素含有エポキシ樹脂生成物が回収される。

加水分解性塩素デヒドロハロゲン化反応の溶媒としてイソプロパノール又は第2級ブタノールを使えば加水分解性塩素含量低くまたエポキシド当量増加と粘度増加の最も小さいエポキシ樹脂がえられる。

#### (発明の説明)

本発明に便利なエポキシ樹脂は多価アルコールと多価フェノールのグリシジルエーテルである。多価フェノールのグリシジルエーテルは一般に反応酸媒としてまたデヒドロキシジフェニルプロパン又はいわゆるビスフェノールAのグリシジルエーテルおよびエポキシド当量約350乃至約450をもつテトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルである。一般にエポキシ樹脂は約0.03乃至約0.70重量%、好ましくは約1.07乃至約0.30重量%の加水分解性塩素含量をもつ。

本発明に規定される加水分解性塩素含量は次の分析方法によつて決定される。

各50gのエポキシ樹脂2試料を500mlエルレンマイヤーフラスコ2個に秤量する。各フラスコにトルエン30mlをとり更に2個のフラスコは白試験用とする。樹脂液ができたとき0.1Nアルコール性水酸化カリウム(メチルアルコール1Lに水酸化カリウム5.61gをとく)を正確に50mlをとり各フラスコに加える。各フラスコに空気コンデンサーをつけ4フラスコをホットプレート上において

しづかに還流させる。還流15分後フラスコをホットプレートからおろしコンデンサーをつけたまま室温に冷した。コンデンサーをとりはずし各フラスコにメチルエチルケトン100mlを加える。各フラスコにフェノールフタレイン指示薬6滴を加えて0.1N塩酸で内容物を滴定する。終点はピンクが無色になる1滴をとる。加水分解性塩素量を計算する。

$$\text{加水分解性塩素}\% = \frac{(B-S) \times N \times 3.55}{W \times 0.01}$$

B: 白試験滴定ml

S: 試料滴定ml

N: 塩酸溶液規定数

W: 試料重量グラム

本発明に使われる溶媒はイソプロパノールと第2級ブタノールである。これらは各々単独で使用できるが、溶媒中

本発明の方法を行なうに加水分解性塩素含有エポキシ樹脂を溶媒にとかした後アルカリ金属水酸化物水溶液を加える。水酸化物は加水分解性塩素各当量当り約1.2乃至約3.3当量、好ましくは約1.2乃至約3.25当量の量で加える。昇温状態に加熱し加水分解性塩素が望む量に減少するに十分な時間撹拌をつづける。一般に加熱は約130乃至約200°F、好ましくは約140乃至約160°Fの温度で行なう。時間は約30分乃至約2時間でよい。

反応完了の場合、即ち加水分解性塩素が望む点まで減少した場合、この分野でよく知られた方法でエポキシ樹脂を回収する。好ましい方法において未反応アルカリ金属水酸化物を稀硫酸水溶液中で中和し溶媒を蒸留除去する。水を加えて塩を洗浄する。樹脂と水を加熱し撹拌し止めて水層を分離しする。樹脂の塩がなくなるまで水処理をつづける。

次の実施例は本発明を詳記している。特に断らない限り

のエポキシ樹脂の溶解度改良のためアルコールと液体芳香族炭化水素又はメチルイソブチルケトンとの混合物を使うとよい。溶媒混合物の約75重量%までが芳香族炭化水素又はケトンであつてよい。溶媒混合物は約15乃至約35重量%がアルコールで残りが芳香族炭化水素又はケトンであることが好ましい。好ましい芳香族炭化水素はベンゼン、トルエンおよびキシレンであり、トルエンが最もよい。本発明の方法を行なうに全溶媒重量を基準として約50乃至約95重量%、好ましくは約75乃至約85重量%のエポキシ樹脂を溶媒にとかす。

本発明に使用するアルカリ金属水酸化物はアルカリ金属水酸化物約30乃至約70重量%、好ましくは約45乃至約55重量%をもつ水溶液である。好ましいアルカリ金属水酸化物は水酸化カリウムと水酸化ナトリウムであり、水酸化ナトリウムが最もよい。

部およびパーセントは重量基準である。

#### 実施例 1

適当する反応機にエポキシ当量376、300°Fにおける溶解粘度80 cpsおよび加水分解性塩素含量0.071%をもつテトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル1500部、イソプロパノール500部およびトルエン500部を加えた。溶液となつた時50%水酸化ナトリウム水溶液33部を加えた。加熱して180°F温度とし1時間保つた後脱イオン水1000部を加えた。加熱をつづけてトルエンとイソプロパノール溶媒を蒸留除去した。温度183°Fに達したとき撹拌をやめ2層に分かれさせた。上の水層を出し更に1000部の脱イオン水を加えた。温度178-181°Fで15分撹拌して止め上の水層をすてて970部の脱イオン水を加えた。加熱撹拌30分後止めて上の水層を捨て1000部の脱イオン水を加えた。176

—190°Fで30分撹拌後止め上の水層をすてた。水50部中に0.1N塩酸液1.3部の液を加え次いで1000部の脱イオン水を加えた。189—190°Fで15分間加熱撹拌後止めて中性 $pH$ の上層をすてた。加熱し真空として水を除去し70分後に温度310°F、真空45mmHgとなつた。310°Fに30分保つた後水は完全に除去された。えられた生成物は0.002%の加水分解性塩素含量、435のエポキシド当量および170cpsの300°F溶融粘度をもつていた。

#### 実施例 2-11

実施例1に使用したと同じエポキシ樹脂を用いて更に反応を行なわせた。溶媒の量と型並びに水酸化ナトリウム量、反応温度と時間を変えた。実施例1と同じ方法で生成物から塩と水酸化ナトリウムを洗い回収し乾燥した。

反応の条件と結果を表に示している。表中“ $pH$ ”は樹脂100重量部当りの重量部を示す。

表

| 実施例                | 1        | 2        | 3        | 4        | 5        | 6         | 7         | 8         | 9          | 10       | 11    | 出発樹脂  |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|-------|-------|
| 溶 媒                | トルエン     | トルエン     | トルエン     | トルエン     | トルエン     | トルエン      | トルエン      | トルエン      | トルエン       | トルエン     | トルエン  |       |
|                    | イソプロパノール | イソプロパノール | イソプロパノール | イソプロパノール | イソプロパノール | イソプロパノール  | イソプロパノール  | 第2ブタノール   | エーテル       | 水        |       |       |
| 溶媒量<br>$pH$        | 33<br>33 | 33<br>33 | 33<br>33 | 33<br>33 | 33<br>33 | 6.7<br>25 | 25<br>6.7 | 25<br>6.7 | 6.7<br>6.6 | 33<br>33 | 33    |       |
| 50%NaOH水溶液<br>$pH$ | 2.2      | 2.2      | 2.2      | 0.44     | 0.44     | 0.44      | 0.44      | 0.44      | 2.2        | 7.3      | 2.2   |       |
| 反応温度 °F            | 180      | 150      | 150      | 150      | 150      | 150       | 150       | 150       | 180        | 180      | 180   |       |
| 反応時間<br>Hrs        | 1        | 1        | 2        | 1        | 1/2      | 1         | 1         | 1         | 1          | 1        | 1     |       |
| 生成物定数              |          |          |          |          |          |           |           |           |            |          |       |       |
| エポキシド当量            | 435      | 383      | 406      | 375      | 387      | 380       | 365       | 362       | 1084       | 371      | 363   | 376   |
| 溶融粘度<br>300°F—cps  | 170      | 95       | 125      | 95       | 80       | 100       | 85        | 80        | 240        | 80       | 80    | 80    |
| 加水分解性CL%           | 0.002    | 0.007    | 0.002    | 0.001    | 0.001    | 0.008     | 0.002     | 0.003     | 0.006      | 0.071    | 0.075 | 0.071 |

## 実施例 12

適当する反応機にメチルイソブチルケトン中テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルの固体含量72.7%溶液1376部を加えた。グリシジルエーテルのエポキシド当量は369であり加水分解性塩素は0.021%であつた。溶液を180°Fに加熱しイソプロパノール84部と50%水酸化ナトリウム水溶液22部を加えた。加熱攪拌180-182°Fで1時間25分つづけた。水122.4部を加え更に水90部中硫酸11.17部の溶液を加えた。10分後更に水44部に硫酸2.43部の溶液を加えた。添加5分後反応機内容物は中性pHとなつた。反応機に真空蒸留装置をつけた。温度は325°Fとなり45 mm Hg 真空となつた。20分間真空加熱後真空を止めトルエン250部を反応機に加えた。えた溶液をフィルタープレスで圧過して塩を除去した。

反応生成物は376のエポキシド当量と0.009%の

加水分解性塩素含量をもつていた。固体含量は80%であつた。

上記明細書に本発明の原理、好ましい実施態様および操作方法を記述したのである。発表した特定形態は制限するよりは例証するためのものであるから、保護されたいと考える本発明は特定形態に限定されると解釈すべきではない。本発明の真意から逸脱しない限りこの技術分野の知識ある者によつて種々の変更法も可能であらう。

特許出願人 セラニーズ コーポレーション

代理人 弁理士 斉藤 武彦

弁理士 川瀬 良治